

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 5日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-028914

出 願 人

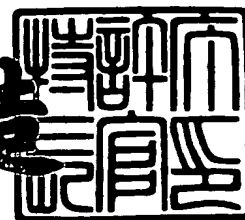
Applicant (s):

シャープ株式会社

2001年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3015635

【書類名】 特許願

【整理番号】 00J05013

【提出日】 平成13年 2月 5日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 石田 真也

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078282

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 秀策

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000- 32844

【出願日】 平成12年 2月10日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001878

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9005652

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体発光素子およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、

前記基板の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたn型層と、

それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$, $0 \leq y$, $x + y < 1$) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$, $0 \leq t$, $s + t < 1$) から形成された複数の障壁層とを有し、前記n型層の上に積層された多層量子井戸構造活性層と、

前記多層量子井戸構造活性層の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたp型層とを備え、

前記p型層は水素元素を含み、前記p型層に含まれる前記水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、半導体発光素子。

【請求項2】 前記p型層はMg元素を含み、前記p型層に含まれるMg元素の濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1に記載の半導体発光素子。

【請求項3】 前記半導体発光素子は、前記p型層を介して前記多層量子井戸構造活性層に電圧を印加するためのp型電極をさらに備え、前記p型電極は、Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択された元素を含む、請求項1または2に記載の半導体発光素子。

【請求項4】 前記n型層における水素濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載の半導体発光素子。

【請求項5】 前記半導体発光素子は、Alを含む層をさらに備え、前記p型層は、前記Alを含む層を介して前記多層量子井戸構造活性層の上に積層されている、請求項1に記載の半導体発光素子。

【請求項6】 前記Alを含む層の層厚は5nm以上である、請求項5に記載の半導体発光素子。

【請求項 7】 基板の上に、窒化物半導体材料を成長させることによって n 型層を形成するステップと、

前記 n 型層の上に、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$, $0 \leq y$, $x + y < 1$) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$, $0 \leq t$, $s + t < 1$) から形成された複数の障壁層とを有する多層量子井戸構造活性層を形成するステップと、

前記多層量子井戸構造活性層の上に、窒化物半導体材料を成長させることによって p 型層を形成するステップとを包含し、

前記 p 型層を形成するステップは、前記基板の温度を第 1 の成長温度に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含する、半導体発光素子の製造方法。

【請求項 8】 前記 p 型層を形成する前記ステップは、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体を成長する前記ステップを行った後に、水素ガスを含まない雰囲気中で前記基板の温度を前記第 1 の成長温度から 4 0 0 °C まで降下させるステップをさらに包含する、請求項 7 に記載の半導体発光素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、窒素を主成分とする III-V 族化合物半導体発光素子構造および発光素子の製造方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、GaN 系化合物半導体を用いた高輝度の青色発光ダイオードが実用化されるとともに、青色レーザダイオードの開発が盛んに行なわれている。このように、III-V 族窒化物系化合物半導体は発光デバイスの材料として非常に注目されている。

【0 0 0 3】

従来から、窒化物半導体は、ハイドライド気相成長法（以下、本明細書中で H V P E 法と呼ぶ）、有機金属気相成長法（以下、本明細書中で M O C V D 法と呼

ぶ) または分子線エピタキシー法 (以下、本明細書中で M B E 法と呼ぶ) 等により成長されている。

【 0 0 0 4 】

I I I - V 族窒化物系化合物半導体の場合、バルク結晶の作成が非常に困難なため、I I I - V 族窒化物系化合物半導体の素子を成長するための I I I - V 族窒化物系化合物半導体基板を得ることが非常に困難である。そのため、通常はサファイア基板が用いられる。しかし、G a N とサファイア基板との間の格子不整合が大きく、成長した G a N 膜は $10^9 \sim 10^{10} / \text{cm}^2$ 程度の欠陥が存在している。この欠陥は、素子の光出力および寿命に影響する。そこで、G a N の選択成長を用いて欠陥を減少させた厚膜 G a N の擬似 G a N 基板を用いて素子が作成され、レーザの室温連続発振が実現されている。

【 0 0 0 5 】

化合物半導体の発光素子において、欠陥と並んで問題になるのが素子の中に含まれる残留不純物である。砒素系、燐系化合物半導体では素子に含まれる酸素、炭素が素子の特性及び寿命に大きく影響するため、このような残留不純物を減少させる様々な取り組みが行われてきた。

【 0 0 0 6 】

I I I - V 族窒化物系化合物の発光素子で問題になる残留不純物は水素である。窒化物系化合物半導体の素子構造を上述した方法で成長する場合、原料として有機金属、アンモニアが用いられ、キャリアガスとして水素または水素化合物 (例えば、塩化水素) が用いられる。

【 0 0 0 7 】

このため、窒化物系化合物半導体の成長膜中には残留の水素が存在する。特に、窒化物系化合物半導体の発光素子では必須である p 型層を成長させる場合には、残留の水素が存在しやすくなる。p 型層のドーパントである M g、Z n 等は水素と結合しやすいからである。例えば、A p p l. P h y s. L e t t., V o l 7 2 (1998)、p p 1 7 4 8 には、M O C V D 法により堆積された窒化物系化合物半導体の成長膜中の残留水素の濃度は、M g 濃度が $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ の場合に $2 \sim 3 \times 10^{19} \text{ atoms} / \text{cm}^3$ であり、M g の濃度の

上昇とともに残留水素の濃度も増加することが示されている。

【0008】

水素がMg、Zn等のp型ドーパントと結合した場合には、ドーパントの活性化が妨げられるためにp型層が高抵抗化する。

【0009】

水素でp型層が高抵抗化することを防止する手段として、特許第2540791号に開示される技術が知られている。特許第2540791号に開示される技術では、p型不純物をドーピングしたIII-V族窒化物系半導体を成長後、水素を含まない雰囲気中で400℃以上の温度でアニーリングが行なわれる。このアニーリングにより、p型不純物をドーピングしたIII-V族窒化物系半導体から水素を出し、低抵抗のp型III-V族窒化物系半導体が得られる。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

特許第2540791号公報に開示されるような、水素を含まない雰囲気中でのアニーリングだけでは、p型層中の水素を十分抜くことができない。このため、p型層中の残留水素がp型不純物の活性化を妨げるとともに、作製した素子の寿命の低下を招くという問題点があった。残留水素が、通電中に徐々に拡散し、活性層を劣化させるためである。特許第2540791号公報は、p型層を成長する場合における雰囲気について言及していない。

【0011】

また、活性層がInを含む場合には、水素の拡散と共にMg、Inも拡散を起こす。特に活性層が薄膜である量子井戸構造を採用する場合、Mgの拡散と共に、Inが拡散することによる活性層の劣化が著しい。

【0012】

また、n型層の残留水素濃度が大きい場合にも、n型層の抵抗が上昇することにより素子特性が悪化する。

【0013】

本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであって、長寿命の半導体素子を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の半導体発光素子は、基板と、前記基板の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたn型層と、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y < 1$) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$ 、 $0 \leq t$ 、 $s+t < 1$) から形成された複数の障壁層とを有し、前記n型層の上に積層された多層量子井戸構造活性層と、前記多層量子井戸構造活性層の上に積層され、窒化物半導体材料から形成されたp型層とを備え、前記p型層は水素元素を含み、前記p型層に含まれる前記水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であり、これにより上記目的が達成される。

【0015】

前記p型層はMg元素を含み、前記p型層に含まれるMg元素の濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であってもよい。

【0016】

前記半導体発光素子は、前記p型層を介して前記多層量子井戸構造活性層に電圧を印加するためのp型電極をさらに備え、前記p型電極は、Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTaからなる群より選択された元素を含んでもよい。

【0017】

前記n型層における水素濃度は、 $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であってもよい。

【0018】

前記半導体発光素子は、Alを含む層をさらに備え、前記p型層は、前記Alを含む層を介して前記多層量子井戸構造活性層の上に積層されていてもよい。

【0019】

前記Alを含む層の層厚は5nm以上であってもよい。

【0020】

本発明の半導体素子を製造する方法は、基板の上に、窒化物半導体材料を成長させることによって構 n 型層を形成するステップと、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y < 1$) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$ 、 $0 \leq t$ 、 $s + t < 1$) から形成された複数の障壁層とを有する多層量子井戸構造活性層を形成するステップと、前記多層量子井戸構造活性層の上に、窒化物半導体材料を成長させることによって p 型層を形成するステップとを包含し、前記 p 型層を形成するステップは、前記基板の温度を第 1 の成長温度に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含し、これにより上記目的が達成される。

【 0 0 2 1 】

前記 p 型層を形成する前記ステップは、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体を成長する前記ステップを行った後に、水素ガスを含まない雰囲気中で前記基板の温度を前記第 1 の成長温度から 400°C まで降下させるステップをさらに包含してもよい。

【 0 0 2 2 】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。

【 0 0 2 3 】

(実施例 1)

本発明の実施例 1 として、発光ダイオード (LED) の例を示す。

【 0 0 2 4 】

図 1 は、本発明の実施例 1 の LED 素子 1 の断面図である。LED 素子 1 は、以下に示される手順により作成された。

【 0 0 2 5 】

サファイア (0001 面) 基板 10 上に常圧 MOCVD 法により AlN バッファ層 11 を基板温度 550°C で成長し、基板温度 1100°C で $\text{GaN}:\text{Si}$ の n 型コンタクト層 12 を $5\mu\text{m}$ 成長させた。なお、「 $\text{GaN}:\text{Si}$ 」は、 Si をドープした GaN 」を意味する。この成長段階での V/III 比は 2000 であった。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水

素である。

【0026】

次に基板温度を760℃に下降させ、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における酸素分圧が0.7 Torrの条件下で、 $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}:\text{Si}$ の井戸層（膜厚2 nm）および $\text{GaN}:\text{Si}$ の障壁層（膜厚4 nm）の5周期の多層量子井戸構造活性層13を成長させ、同温度で $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ の蒸発防止層14を20 nm成長させた。その後、基板温度を1050℃に上昇させ、 $\text{GaN}:\text{Mg}$ のp型コンタクト層15を0.3 μm成長させた。このように、p型コンタクト層15（p型層）を形成するステップは、基板温度を1050℃の（第1の成長温度）に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含する。なお、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスとしては、アルゴン、ヘリウム等の水素以外の不活性ガスであってもよい。

【0027】

以上のような発光素子構造をサファイア基板10上に成長後、キャリアガスは窒素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。このように、p型コンタクト層15を形成した後に、サファイア基板10の温度は、水素ガスを含まない雰囲気中で1050℃から400℃以下まで降下させられる。水素ガスを含まない雰囲気中での温度降下は、必ずしも室温まで行なわれる必要はない。少なくとも基板温度が400℃に降下するまでの間の雰囲気が水素ガスを含まないようにすればよい。

【0028】

素子構造が成長したウェハを2分割し、一方のウェハにn型コンタクト層12が露出するまでエッチングを行い、n型コンタクト層12の表面に、 Au/Mo のn型電極16を形成し、p型コンタクト層15の表面に、 Au/Ni のp型電極17を形成することにより、LED素子1が作成された。ここで、「 Au/Mo 」とは、 Au と Mo との多層構造により電極が構成されていることを意味する。

【0029】

LED素子1は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度3cdで発光した。このときの動作電圧は3.3Vであった。LED素子1を室温、駆動電流20mAの条件下で1000時間通電試験を行った結果、1000時間通電試験後も発光波長、輝度および動作電圧に変化はみられず、長寿命のLED素子が実現された。

【0030】

図1に示されるように、本発明のLED素子1（半導体発光素子）は、サファイア基板10（基板）と、サファイア基板10の上にバッファ層11を介して積層され、GaN:Si（窒化物半導体）から形成されたn型コンタクト層12（n型層）と、n型コンタクト層12の上に積層された多層量子井戸活性層13と、多層量子井戸活性層13の上に蒸発防止層14を介して積層され、GaN（窒化物半導体）から形成されたp型コンタクト層15（p型層）とを備えている。

【0031】

SIMS（Secondary Ion Mass Spectrometry）測定により、LED素子1のMg濃度と水素濃度との評価を行った。なお、このSIMS測定は、2分割したウェハの他方を用いて行なわれた。

【0032】

図2は、SIMS測定により測定された素子構造中のMg濃度と水素濃度とを示す。p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であり、水素濃度は $2 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ である。また、n型コンタクト層12の水素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の検出限界以下であることが判明した。なお、長寿命のLED素子を実現するためには、p型コンタクト層15の水素濃度は $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、p型コンタクト層15のMg濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。p型コンタクト層15中のMg濃度が高くなると、p型コンタクト層15中の水素濃度も高くなってしまい、好ましくない。

【0033】

本実施例では、p型コンタクト層15が成長する際の反応炉内のガス中におけ

る酸素分圧は0.7 Torrであった。反応炉内のガス中における酸素を増加すると、p型コンタクト層15の水素濃度が減少した。これは、酸素が水素と結合することによって、p型コンタクト層15中の水素（残留水素）が除去されるためであると考えられる。従って、反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御することにより、p型コンタクト層15の水素濃度を制御することができる。反応炉内のガス中における酸素分圧の全圧に対する割合が、0.00001%以上（ 7.6×10^{-5} Torr以上）1%以下（7.6 Torr以下）であれば、p型コンタクト層15の水素濃度は 4×10^{18} atoms/cm³以下であることが判明した。なお、反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御する代わりに、あるいは、酸素の濃度を制御することに加えて、反応炉内のガス中における臭素、塩素、オゾン、CO、CO₂、NOおよびNO₂の濃度の少なくとも1つを制御することによっても、p型コンタクト層15の水素濃度を制御することができる。

【0034】

比較例1として、上述した成長方法と同様の成長方法を用いて、活性層13をIn_{0.35}Ga_{0.65}N:Siの単層（膜厚20 nm）にしたLED素子を作製した。SIMS測定を行った結果、比較例1のLED素子のp型コンタクト層のMg濃度は 7×10^{19} atoms/cm³で水素濃度は 2×10^{18} atoms/cm³であり、図2に示されるSIMSプロファイルと同様のSIMSプロファイルが得られた。このLEDランプの輝度を測定した結果、駆動電流20 mAで発光波長470 nm、輝度1.5 cdで、動作電圧は3.3 Vであった。

【0035】

比較例2として、多層量子井戸構造活性層13の成長段階まではLED素子1と同様の成長方法を用いて同様に成長させ、多層量子井戸構造活性層13成長後にキャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを水素に切り替え、Al_{0.1}Ga_{0.9}N:Mgの蒸発防止層14を20 nm、p型コンタクト層15を0.3 μm成長させ、素子構造成長後、キャリアガスは水素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行う従来の方法を用いてLED素子を作成した。この素子は、熱アニールなしではp型コンタクト層15が高抵抗であるため、窒素雰囲気中800℃で20分間熱アニールを行うことによりp型コンタクト層15を低抵抗化した。

【0036】

熱アニールの後SIMS測定を行った結果、p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ で、水素濃度は $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であることが判明した。比較例2のLEDランプの輝度を測定した結果、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度2.6cdで、動作電圧は3.7Vであった。

【0037】

また、比較例3として、比較例2と同様の成長方法を使用して、活性層13を $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}:\text{Si}$ の単層（層厚20nm）にした素子を作製し、比較例2と同様に熱アニール後LEDランプを作製した。熱アニール後SIMS測定を行った結果、p型コンタクト層15のMg濃度は $7 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ で水素濃度は $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ で比較例3と同様であった。比較例3のLEDランプの輝度を測定した結果、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度1.2cdで、動作電圧は3.7Vであった。

【0038】

図3は、実施例1のLED素子1および比較例1～3のLED素子の通電試験（エージング）結果を示す。1000時間通電後の比較例2のLED素子の輝度が著しく低下することが分かる。また、単層の活性層を有する比較例1は、1000時間通電後の輝度の低下がみられる。これに対して、実施例1のLED素子1では1000時間通電後の輝度の低下が見られず、長寿命のLED素子が実現されている。実施例1と比較例1とを比較すると、p型コンタクト層15中の水素濃度を低減することによってLED素子の寿命が延びる効果は、LED素子が多層量子井戸構造活性層を有する場合に大きいことが分かる。

【0039】

図4（a）、（b）、（c）および（d）はそれぞれ、本実施例のLED素子1、比較例1、比較例2および比較例3のLED素子のエージング前の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す。図4（e）、（f）、（g）および（h）はそれぞれ、本実施例のLED素子1、比較例1、比較例2および比較例3のLED素子の1000時間エージング後の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す。

。図4 (a)、(c)、(e) および (g) に示される I_n 濃度の山の部分は、多層量子井戸構造活性層中の井戸層に対応し、 I_n 濃度の谷の部分は、多層量子井戸構造活性層中の障壁層に対応している。図4 (c) および (g) から、1000時間エージング後、比較例2のLED素子の多層量子井戸構造活性層中の井戸層の I_n が障壁層へ拡散していることが分かる。図4 (a) および (e) から、井戸層の I_n が障壁層へ拡散するこのような現象は、実施例1のLED素子1では発生していないことが分かる。

【0040】

図5は、p型コンタクト層15中の水素濃度に対する1000時間通電後のLED素子の相対輝度を示す。相対輝度は、通電初期の輝度を100として示す。これらの素子は、n型電極16をAu/Moにより形成し、p型電極17をAu/PdまたはAu/Niにより形成した。図5に示されるように、p型電極17をAu/Pdにより形成した場合には、p型コンタクト層15中の水素濃度が $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば1000時間エージング後にも素子の輝度は低下しない。また、p型電極17をAu/Niにより形成した場合には、p型コンタクト層15中の水素濃度が $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば1000時間通電後にも素子の輝度は低下しない。

【0041】

このように、p型電極17にはAu/Pdを用いることが好ましい。これは、Pdが水素貯蔵金属であり、p型コンタクト層15中の水素（残留水素）がp型電極17に吸着され、この残留水素が多層量子井戸構造活性層13に拡散することが妨げられるからである。なお、水素貯蔵金属としては、例えば、Pd、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Ti、Zr、Hf、V、NbおよびTa等が知られている。p型電極17が水素貯蔵金属を含む場合に、残留水素がp型電極17に吸着されるという効果が得られる。p型電極17は、例えば、水素貯蔵金属を含む層構造を有し得る。あるいは、p型電極17は、水素貯蔵金属を含む金属間化合物であってもよい。

【0042】

n型コンタクト層の水素濃度がLED素子の寿命に及ぼす影響を評価するため

に、以下に示される手順によりLED素子を作成した。反応炉内のガス中における酸素分圧が10 Torr (酸素濃度1.3%)の条件下で、サファイア(0001面)基板10上に、AlNのバッファ層11およびGa_{0.5}N_{0.5}のn型コンタクト層12を成長させ、その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り換え、反応炉内のガスにおける残留酸素分圧を0.7 Torr (残留酸素濃度0.1%)として以降の工程を行うことによりLED素子を作成した。このLED素子のSIMS測定を実施したところ、p型コンタクト層15のMg濃度は 7×10^{19} atoms/cm³であり、水素濃度は 2×10^{18} atoms/cm³であり、n型コンタクト層12の水素濃度は 3×10^{17} atoms/cm³であることが判明した。この素子の初期特性は、駆動電流20 mAで発光波長470 nm、輝度2.7 cd、動作電圧は4.1 Vであった。1000時間エージング後の特性は、駆動電流20 mAで発光波長470 nm、輝度2.4 cd、動作電圧は4.5 Vであった。このように、1000時間エージング後には、輝度の低下と動作電圧の上昇とがみられた。なお、駆動電流20 mAを一定に保っているため、動作電圧が上昇することは、素子の抵抗が上昇したことを示している。

【0043】

p型層の成長条件はこの素子と同様にして、n型コンタクト層12の水素濃度を変化させたところ、n型コンタクト層12の水素濃度が 1×10^{17} atoms/cm³以上の場合、エージングの開始直後から動作電圧が上昇し、1000時間エージング後には素子の動作電圧の上昇と輝度の低下とがみられた。従って、長寿命のLED素子を実現するためには、n型コンタクト層12 (n型層)の水素濃度が 1×10^{17} atoms/cm³以下であることが好ましい。

【0044】

また、図1に示されるように、LED素子1のp型コンタクト層15は、多層量子井戸活性層13の上に蒸発防止層14を介して積層されている。蒸発防止層14は、Alを含んでいる。このAlの作用により、p型コンタクト層15中の残留水素が多層量子井戸活性層13に拡散し、多層量子井戸活性層13が劣化することがさらに防止される。なお、このような効果が十分得られるためには、蒸

発防止層 1 4 (A l を含む層) の層厚は、5 n m 以上あることが望ましい。

【0 0 4 5】

なお、井戸層の組成は $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ に限られない。井戸層は A l を含んでもよい。井戸層の組成は、一般に、組成式 $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x + y < 1$) で表わされる。障壁層の組成も G a N に限られず、一般に、組成式 $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$ 、 $0 \leq t$ 、 $s + t < 1$) で表わされる。

【0 0 4 6】

なお、基板はサファイア (0 0 0 1) C 面に限るものではなく、A 面、M 面サファイア基板を用いてもよい。また、基板に S i C、S i または Z n O を用いてもよい。結晶成長方法も、M O C V D 法に限定されない。M B E 法により成長された L E D 素子でも、輝度の低下の様態は図 3 と同様であった。

【0 0 4 7】

このように、本発明によれば、結晶成長方法に依存することなく、L E D 素子における残留水素濃度が適切に制御され、長寿命の L E D 素子の実現される。

【0 0 4 8】

(実施例 2)

本発明の実施例 2 として、G a N 基板上の発光ダイオード (L E D) の例を示す。

【0 0 4 9】

図 6 は、本発明の実施例 2 の L E D 素子 6 0 1 の断面図である。L E D 素子 6 0 1 は、以下に示される手順により作成された。

【0 0 5 0】

サファイア (0 0 0 1 面) 基板の上にハイドライド V P E 法で $300 \mu\text{m}$ 厚の G a N : S i からなる膜を成長させ、研磨によりサファイア基板を除去することにより G a N (0 0 0 1 面) 基板 4 0 が得られた。G a N 基板 4 0 上に常圧 M O C V D 法を用いて基板温度 1100°C で G a N : S i の n 型コンタクト層 4 1 を $1 \mu\text{m}$ 成長させた。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水素である。

【0051】

次に基板温度を760℃に下降させ、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、 $\text{In}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}:\text{Si}$ の井戸層（膜厚2nm）および $\text{GaN}:\text{Si}$ の障壁層（膜厚4nm）の4周期の多層量子井戸構造活性層42を成長させ、1000℃で $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ の蒸発防止層43を20nm成長させた。その後、基板温度を1050℃に上昇させ、 $\text{GaN}:\text{Mg}$ のp型コンタクト層44を0.3μm成長させた。素子構造成長後、キャリアガスは窒素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。この際の基板温度降下速度は、10℃/minに設定した。

【0052】

$\text{GaN}(\text{GaN}:\text{Si})$ 基板40の裏面に、 Ti/Al のn型電極45を形成し、p型コンタクト層44の表面に、 Au/Pd のp型電極46を形成した。

【0053】

このように作成されたLED素子601は、駆動電流20mAで発光波長470nm、輝度3.3cdで発光した。このときの動作電圧は3.1Vであった。

【0054】

室温、駆動電流20mAでLED素子601の1000時間通電試験を行ったところ、1000時間通電後も発光波長、輝度および動作電圧に変化はなかった。

【0055】

SIMS測定によりMg濃度と水素濃度との評価を行った。その結果、p型コンタクト層44のMg濃度は $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であり、水素濃度は $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であった。n型コンタクト層41の水素濃度は $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ の検出限界以下であることが判明した。p型コンタクト層44のMg濃度が $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ の場合、結晶成長後の基板温度降下速度が25℃/min以下であればp型層44の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが判明した。このSIMS測定は、n型電極45およびp型電極46を形成する前のウェハを用いて行った。

【0056】

実施例 2 の L E D 素子 6 0 1 は、活性層 4 2 の膜厚が L E D 素子の寿命に与える影響を調べるため、活性層 4 2 中の井戸層の 1 層の膜厚を 1 ～ 5 0 n m まで変化させて素子を作成した。

【 0 0 5 7 】

比較例 1 の発光素子を以下に示される手順により作成した。活性層 4 2 成長後、キャリアガス及び有機金属のバブリングガスを水素に切り替え、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ の蒸発防止層 4 3 を成長させ、p 型コンタクト層 4 4 を $0.3\mu\text{m}$ 成長させた。素子構造成長後、キャリアガスは水素ガスのままで、成長後の基板温度降下を行った。これは従来の製造方法である。なお、比較例 1 の発光素子も、活性層 4 2 中の井戸層の 1 層の膜厚を 1 ～ 5 0 n m まで変化させて作成した。

【 0 0 5 8 】

図 7 は、活性層 4 2 中の井戸層の 1 層の膜厚に対する 1 0 0 0 時間通電後の素子の相対輝度を示す。相対輝度は、通電初期の輝度を 1 0 0 とした割合で示す。図 7 に示されるように、比較例 1 の素子は、活性層 4 2 中の井戸層の 1 層の膜厚が 1 5 n m 以下の場合に素子劣化の度合いが大きい。この素子劣化は、水素と M g との拡散によるものであることが S I M S 分析により判明した。一方、実施例 2 の L E D 素子 6 0 1 は、I n、水素および M g の拡散はほとんど見られなかった。また、実施例 2 および比較例 1 の素子ともに、活性層 4 2 中の井戸層の 1 層の膜厚が 1 5 n m 以上の場合には 1 0 0 0 時間通電後の輝度の低下がみられる。この原因は、活性層 4 2 中の井戸層の 1 層の膜厚が増加すると、活性層の I n G a N の格子緩和が起こり、これにより活性層の結晶性が劣化するためである。

【 0 0 5 9 】

(実施例 3)

本発明の実施例 3 として、減圧 M O C V D により作成されるレーザダイオード (L D) の例を示す。

【 0 0 6 0 】

図 8 は、本発明の実施例 3 の L D 素子 8 0 1 の断面図である。L D 素子 8 0 1 は、以下に示される手順により作成された。

【 0 0 6 1 】

サファイア（0001面）基板20上に76 Torrの減圧MOCVD法によりGaNバッファ層21を基板温度550℃で成長させ、基板温度1100℃でGaN:Siのn型コンタクト層22を4 μm成長させた。その後、基板温度800℃で $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$ のクラック防止層23を50 nm成長させ、基板温度を再び1100℃として $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Si}$ のn型クラッド層24を0.5 μm成長させ、GaN:Siのn型ガイド層25を0.1 μm成長させた。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水素である。

【0062】

その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、反応炉内のガス中における酸素（ O_2 ）分圧が0.2 Torr（ O_2 濃度0.3%）の条件下で、基板温度を760℃にして $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$ の層を4 nm成長させ、その後、 $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}:\text{Si}$ の井戸層（層厚2 nm）／ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}:\text{Si}$ の障壁層（層厚4 nm）の5周期の多層量子井戸構造活性層26を成長させ、同温度で $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ の蒸発防止層27を10 nm成長させた。

【0063】

次に、キャリアガス及び有機金属のバブリングガスを窒素のままで、基板温度1100℃でGaN:Mgのp型ガイド層28を0.1 μm成長させ、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}:\text{Mg}$ のp型クラッド層29を0.5 μm成長させ、GaN:Mgのp型コンタクト層30を0.3 μm成長させた。このように、p型層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30）を形成するステップは、基板温度を1100℃の（第1の成長温度）に保ちつつ、水素ガスを含まない雰囲気中で窒化物半導体材料を成長させるステップを包含する。なお、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスとしては、アルゴン、ヘリウム等の水素以外の不活性ガスであってもよい。

【0064】

素子構造成長後も、反応炉内に水素ガスは導入せず基板温度の降下を行った。このように、p型層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタ

クト層 30) を形成した後に、サファイア基板 20 の温度は、水素ガスを含まない雰囲気中で 1100℃ から室温まで降下させられる。水素ガスを含まない雰囲気中での温度降下は、必ずしも室温まで行なわれる必要はない。少なくとも基板温度が 400℃ に降下するまでの間、雰囲気が水素ガスを含まないようにすればよい。

【0065】

素子構造が成長したウェハを 2 分割し、一方のウェハに n 型コンタクト層 22 が露出するまで 200 μ m 幅のストライプ状にエッチングを行い、p 型コンタクト層 30 の表面には Au/Pd の p 型電極 32 を 2 μ m 幅のストライプ状に形成し、n 型コンタクト層 22 の表面に Ti/Al の n 型電極 31 を形成した。

【0066】

LD 素子 801 は、室温で CW 発振 (continuous wave operation: 連続発振) した。この時のしきい値電流は 25 mA であり、しきい値電圧は 5.1 V であった。

【0067】

図 8 に示されるように、本発明の LD 素子 801 (半導体発光素子) は、サファイア基板 20 (基板) と、サファイア基板 20 の上にバッファ層 21 を介して積層され、窒化物半導体から形成された n 型層 (n 型コンタクト層 22、n 型クラッド層 24 および n 型ガイド層 25) と、n 型層の上に積層された多層量子井戸活性層 26 と、多層量子井戸活性層 26 の上に蒸発防止層 27 を介して積層され、窒化物半導体から形成された p 型層 (p 型ガイド層 28、p 型クラッド層 29 および p 型コンタクト層 30) とを備えている。

【0068】

なお、図 8 に示される LD 素子 801 は、クラック防止層 23 を含んでいるが、これはレーザ発振のために必須の構造ではない。実施例 4 で後述する例では、クラック防止層を有さない LD 素子の構造が示される。

【0069】

SIMS 測定により、LD 素子 801 の水素濃度と Mg 濃度との評価を行った。なお、この SIMS 測定は、2 分割したウェハの他方を用いて行なわれた。

【 0 0 7 0 】

p 型層の水素濃度は、p 型ガイド層 2 8、p 型クラッド層 2 9、p 型コンタクト層 3 0 とも $3 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であり、Mg 濃度は、p 型ガイド層 2 8、p 型クラッド層 2 9 および p 型コンタクト層 3 0 とも $9 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

【 0 0 7 1 】

実施例 1 において上述した原理と同じ原理により、p 型層が成長する際の反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御することにより、p 型層の水素濃度を制御することができる。また、反応炉内のガス中における酸素の濃度を制御する代わりに、あるいは、酸素の濃度を制御することに加えて、反応炉内のガス中における臭素、塩素、オゾン、CO、CO₂、NO および NO₂ の濃度の少なくとも 1 つを制御することによっても、p 型層（p 型ガイド層 2 8、p 型クラッド層 2 9 および p 型コンタクト層 3 0）の水素濃度を制御することができる。本実施例では、反応炉内のガス中における O₂ の濃度は 0. 3 % である。反応炉内のガス中における酸素の濃度が 0. 0 0 0 0 1 % 以上 1 % 以下であれば、p 型層の水素濃度は $4 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ であることが判明した。

【 0 0 7 2 】

比較例 1 の LD 素子も作成した。比較例 1 の LD 素子は、p 型層（p 型ガイド層 2 8、p 型クラッド層 2 9 および p 型コンタクト層 3 0）を成長する際のキャリアガスとして水素を用い、p 型層の成長後、温度 8 0 0 °C、窒素濃度 1 0 0 % の雰囲気中で 2 0 分間アニールし、得られたウェハから上述した手順により作成された。比較例 1 の LD 素子も室温で CW 発振することが確認された。この発振におけるしきい値電流は 3 0 mA であり、しきい値電圧は 5. 7 V であった。なお、アニール後に比較例 1 の LD 素子の p 型層の水素濃度を SIMS 測定により評価すると、 $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ であった。

【 0 0 7 3 】

比較例 2 の LD 素子も作成した。比較例 2 の LD 素子は、構造は実施例 3 の LD 素子 8 0 1 と同様であるが、p 型層（p 型ガイド層 2 8、p 型クラッド層 2 9 および p 型コンタクト層 3 0）の水素濃度は $8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下

(検出限界以下)である。比較例 2 の LD 素子を作成するプロセスは実施例 3 の LD 素子 8 0 1 と同様である。比較例 2 の LD 素子も室温で CW 発振した。この発振におけるしきい値電流は 3 0 m A であり、しきい値電圧は 6 . 9 V であった。このように、比較例 2 の LD 素子は、実施例 3 の LD 素子 8 0 1 および比較例 1 の LD 素子よりもしきい値電圧が高くなっていた。

【 0 0 7 4 】

また、活性層 2 6 を $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}:\text{Si}$ (2 nm) の単層にした LD 素子も作製した。活性層 2 6 を単層にした LD 素子では、p 型層を成長する際のキャリアガスとして水素を用いた場合も窒素を用いた場合もレーザ発振は起こらなかった。

【 0 0 7 5 】

実施例 3、比較例 1 および比較例 2 の LD 素子の通電試験を行った。

【 0 0 7 6 】

図 9 は、エージング時間 (通電時間) に対するしきい値電流の変化を示す。しきい値電流の増加は、LD 素子の劣化を意味する。実施例 3 の LD 素子 8 0 1 は、8 0 0 0 時間の通電後も CW 発振することが確認された。一方、図 9 に示されるように、p 型層の水素濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ である比較例 1 の LD 素子は 1 0 時間の通電後に素子が劣化し、p 型層の水素濃度が $8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である比較例 2 の LD 素子は 1 5 0 時間の通電後に素子が劣化した。このように、本発明の実施例 3 の LD 素子 8 0 1 は、長寿命の LD 素子 (半導体発光素子) となっている。

【 0 0 7 7 】

図 1 0 は、p 型コンタクト層 3 0 の水素濃度に対する LD 素子 8 0 1 の寿命を示す。p 型電極 3 2 の材料として Au/Pd 、 Au/Pt および Au/Ni の 3 種類を用いた。n 型電極 3 1 の材料としては、 Ti/Al のみを用いた。なお、図 1 0 において、8 0 0 0 時間通電後に劣化が起こっていない LD 素子 (すなわち、8 0 0 0 時間以上の寿命を有する LD 素子) は、8 0 0 0 時間の寿命を有する LD 素子として示されている。これは、図 1 0 に示される測定データを取得した時点で、通電試験が開始してから 8 0 0 0 時間しか経過していないからである。

。5000時間以上の寿命を有するLD素子が良品と見なされる。図10には、5000時間の寿命を破線1001で示す。

【0078】

図10から分かるように、p型電極32の材料がLD素子の寿命に大きく影響する。p型電極32の材料としてAu/Pdを用いた場合、p型コンタクト層30の水素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Niを用いた場合、p型コンタクト層30の水素濃度が $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Ptを用いた場合、p型コンタクト層30の水素濃度が $4 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。なお、図10を参照して上述した通電試験に用いられたLD素子のp型クラッド層29の水素濃度の範囲は、p型コンタクト層30の水素濃度の範囲と同じ $8 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であった。

【0079】

図10から分かるように、長寿命のLD素子を実現するためには、p型層の水素濃度は $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。また、p型層のMg濃度は、 $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。p型層中のMg濃度が高くなると、p型層中の水素濃度も高くなってしまい、好ましくない。水素濃度がこの好ましい範囲よりも低い場合にLD素子の寿命が短くなる原因は、水素濃度が極端に低いとp型層が高抵抗化し、動作電圧が高くなるからだと考えられる。

【0080】

なお、p型層に含まれる3つの層（p型ガイド層28、p型クラッド層29およびp型コンタクト層30）のそれぞれで水素の濃度が一致していることは必須ではない。p型層に含まれる3つの層のそれぞれで水素の濃度が上述した好まし

い範囲にあれば、長寿命の半導体発光素子の実現されるという本発明の効果が得られる。

【0081】

また、図10から分かるように、p型電極32にはAu/Pdを用いることが好ましい。これは、実施例1においてp型電極17に関して上述した原理と同様の原理による。すなわち、p型電極32が水素貯蔵金属を含む場合に、残留水素がp型電極32に吸着されるという効果が得られる。p型電極32は、例えば、水素貯蔵金属を含む層構造を有し得る。あるいは、p型電極32は、水素貯蔵金属を含む金属間化合物であってもよい。

【0082】

また、p型クラッド層29の水素濃度に対するLD素子の寿命の評価を行ったところ、図10に示される関係と同様の関係が得られた。p型電極32の材料としてAu/Pdを用いた場合、p型クラッド層29の水素濃度が $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Niを用いた場合、p型クラッド層29の水素濃度が $3 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $6 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。p型電極32の材料としてAu/Ptを用いた場合、p型クラッド層29の水素濃度が $4 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $5 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000時間以上のLD素子の寿命が達成される。

【0083】

n型層（n型コンタクト層22、n型クラッド層24およびn型ガイド層25）の水素濃度もLD素子801の寿命に影響する。n型層の水素濃度が $1 \times 10^{17} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であることが好ましい。

【0084】

また、図8に示されるように、LD素子801のp型層は、多層量子井戸活性層26の上に蒸発防止層27を介して積層されている。蒸発防止層27は、Alを含んでいる。このAlの作用により、p型層中の残留水素が多層量子井戸活性層26に拡散し、多層量子井戸活性層26が劣化することがさらに防止される。

なお、このような効果が十分得られるためには、蒸発防止層 27 (Al を含む層) の層厚は、5 μ m 以上あることが望ましい。

【0085】

なお、井戸層の組成は $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ に限られない。井戸層は Al を含んでもよい。井戸層の組成は、一般に、組成式 $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$ 、 $0 \leq y$ 、 $x+y < 1$) で表わされる。障壁層の組成も $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N}$ に限られず、一般に、組成式 $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$ 、 $0 \leq t$ 、 $s+t < 1$) で表わされる。

【0086】

実施例 3 の LD 素子 801 では、クラッド層 (n 型クラッド層 24 および p 型クラッド層 29) に $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ を用いているが、Al の混晶比は 0.1 に限られない。また、クラッド層として、 AlGaInN の混晶が用いられてもよく、 $\text{AlGaInN}/\text{GaInN}$ 、 $\text{AlGaInN}/\text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlGaInN}/\text{AlGaInN}$ 、 $\text{AlGaInN}/\text{GaInN}$ 等の超格子構造が用いられてもよい。このように、p 型クラッド層 29 が Al を含むことにより、蒸発防止層 27 が Al を含む場合と同様に、p 型コンタクト層 30 の残留水素が多層量子井戸構造活性層 26 に拡散することを防止できる。また、n 型クラッド層 24 が Al を含むことにより、n 型コンタクト層 22 の残留水素が多層量子井戸構造活性層 26 に拡散することを防止できる。

【0087】

図 11 は、p 型層の Mg 濃度に対する LD 素子 801 の寿命を示す。p 型電極 32 の材料として Au/Pd を用いた。p 型層の Mg 濃度が $2 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $2 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の場合に、p 型層の水素濃度は $1 \times 10^{18} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $3 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下となる。図 11 から分かるように、p 型層の Mg 濃度が $4 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{21} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であれば、5000 時間以上の LD 素子の寿命が達成される。

【0088】

(実施例 4)

本発明の実施例 4 として、GaN 基板上の LD 素子の例を示す。

【0089】

図 12 は、本発明の実施例 4 の LD 素子 1201 の断面図である。LD 素子 1201 は、以下に示される手順により作成された。

【0090】

サファイア（0001 面）基板上にハイドライド VPE 法で $300\mu\text{m}$ 厚の GaN:Si 膜を成長し、研磨によりサファイア基板を除去した GaN（0001 面）基板 50 が得られた。基板 50 上に、基板温度 1100°C で GaN:Si の n 型コンタクト層 51 を $0.8\mu\text{m}$ 成長させ、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Si}$ の n 型クラッド層 52 を $0.5\mu\text{m}$ 成長させ、GaN:Si の n 型ガイド層 53 を $0.1\mu\text{m}$ 成長させた。この成長段階までのキャリアガスと有機金属のバブリングガスとはともに水素である。

【0091】

その後、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスを窒素に切り替え、成長温度を 750°C にして $\text{In}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N:Si}$ の井戸層（層厚 2nm ）/ $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{N:Si}$ の障壁層（層厚 4nm ）の 3 周期の多層量子井戸構造活性層 54 を成長させ、同温度で $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$ の蒸発防止層 55 を 10nm 成長させた。

【0092】

次に、キャリアガスおよび有機金属のバブリングガスは窒素のままで、成長温度 1050°C で GaN:Mg の p 型ガイド層 56 を $0.1\mu\text{m}$ 成長させ、 $\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N:Mg}$ の p 型クラッド層 57 を $0.5\mu\text{m}$ 成長させ、GaN:Mg の p 型コンタクト層 58 を $0.3\mu\text{m}$ 成長させた。この際の反応炉内のガス中における酸素濃度は 0.08% とした。

【0093】

次に、素子構造が成長したウェハに $200\mu\text{m}$ 幅のストライプ状に n 型コンタクト層 51 が露出するまでエッチングを行い、p 型コンタクト層 58 の表面に Au/Pd からなる p 型電極 60 を $5\mu\text{m}$ 幅のストライプ状に形成し、n 型 GaN:Si 基板 50 の裏面には Ti/Al からなる n 型電極 61 を形成した。

【 0 0 9 4 】

このようにして製作されたLD素子1201は、室温でCW発振した。この発振におけるしきい値電流は20mAであり、しきい値電圧は5.0Vであった。LD素子1201を室温、駆動電流35mAで通電試験を行った結果、通電開始後1000時間経過してもしきい値電流およびしきい値電圧に変化はみられず、長寿命のLD素子の実現されていることが分かった。

【 0 0 9 5 】

上述したように、基板の材料および用いられる成長方法によらず、本発明によって長寿命の半導体発光素子（LED素子またはLD素子）が実現される。

【 0 0 9 6 】

【発明の効果】

本発明によれば、半導体発光素子のp型層の水素元素の濃度は、 1×10^{16} atoms/cm³以上 1×10^{19} atoms/cm³以下にされる。これにより、p型層の水素が多層量子井戸構造活性層に拡散することが抑制され、多層量子井戸構造活性層の劣化が抑制される。従って長寿命の半導体発光素子の実現される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1のLED素子1の断面図である。

【図2】

SIMS測定により測定された素子構造中のMg濃度と水素濃度とを示す図である。

【図3】

実施例1のLED素子1および比較例1～3のLED素子の通電試験結果を示す図である。

【図4】

(a)～(d)はそれぞれ、本実施例のLED素子1および比較例1～3のLED素子のエージング前の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す図であり、(e)～(h)はそれぞれ、本実施例のLED素子1および比較例1～3のLE

D素子の1000時間エージング後の活性層周辺のSIMSプロファイルを示す図である。

【図5】

p型コンタクト層15中の水素濃度に対する1000時間通電後のLED素子の相対輝度を示す図である。

【図6】

本発明の実施例2のLED素子601の断面図である。

【図7】

活性層42中の井戸層の1層の膜厚に対する1000時間通電後の素子の相対輝度を示す図である。

【図8】

本発明の実施例3のLD素子801の断面図である。

【図9】

エージング時間（通電時間）に対するしきい値電流の変化を示す図である。

【図10】

p型コンタクト層30の水素濃度に対するLD素子801の寿命を示す図である。

【図11】

p型層のMg濃度に対するLD素子801の寿命を示す図である。

【図12】

本発明の実施例4のLD素子1201の断面図である。

【符号の説明】

10、20 サファイア基板

40、50 GaN基板

11、21 バッファ層

12、22、41、51 n型コンタクト層

13、26、42、54 多層量子井戸構造活性層

14、27、43、55 蒸発防止層

15、30、44、58 p型コンタクト層

1 6、3 1、4 5、6 1 n 型電極

1 7、3 2、4 6、6 0 p 型電極

2 4、5 2 n 型クラッド層

2 5、5 3 n 型ガイド層

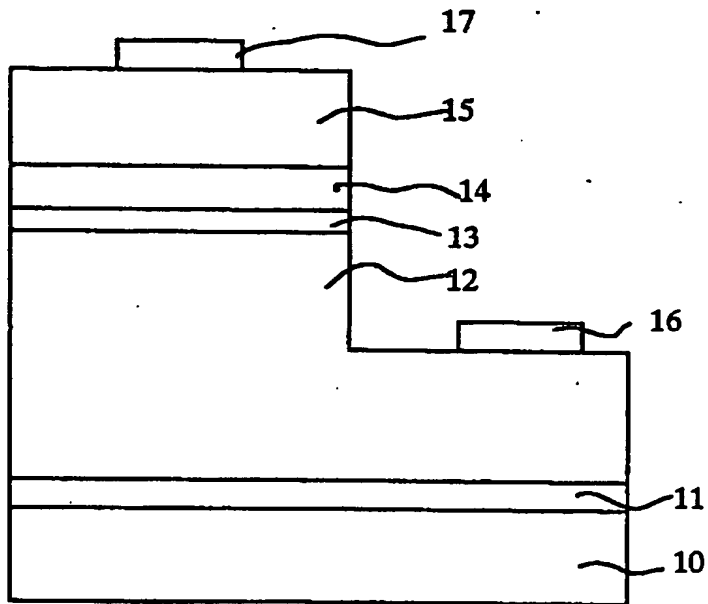
2 8、5 6 p 型ガイド層

2 9、5 7 p 型クラッド層

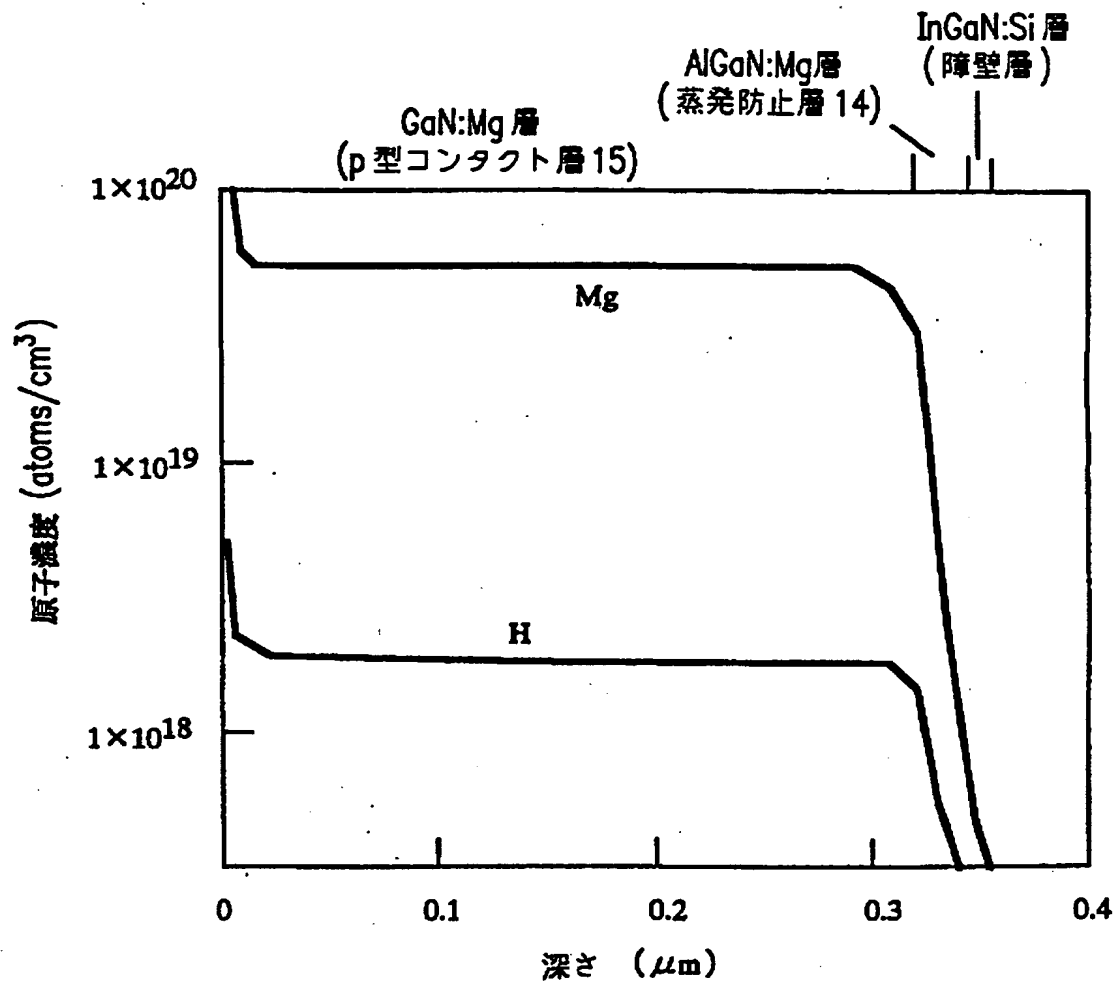
2 3 クラック防止層

【書類名】 図面

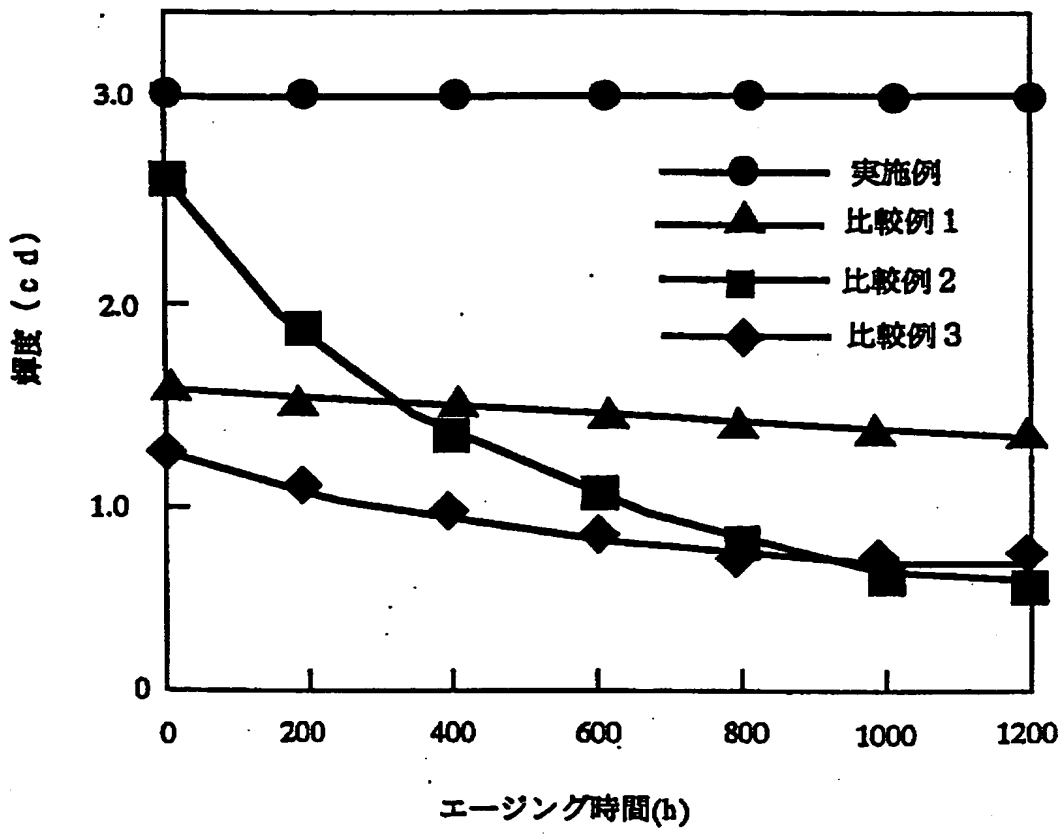
【図 1】



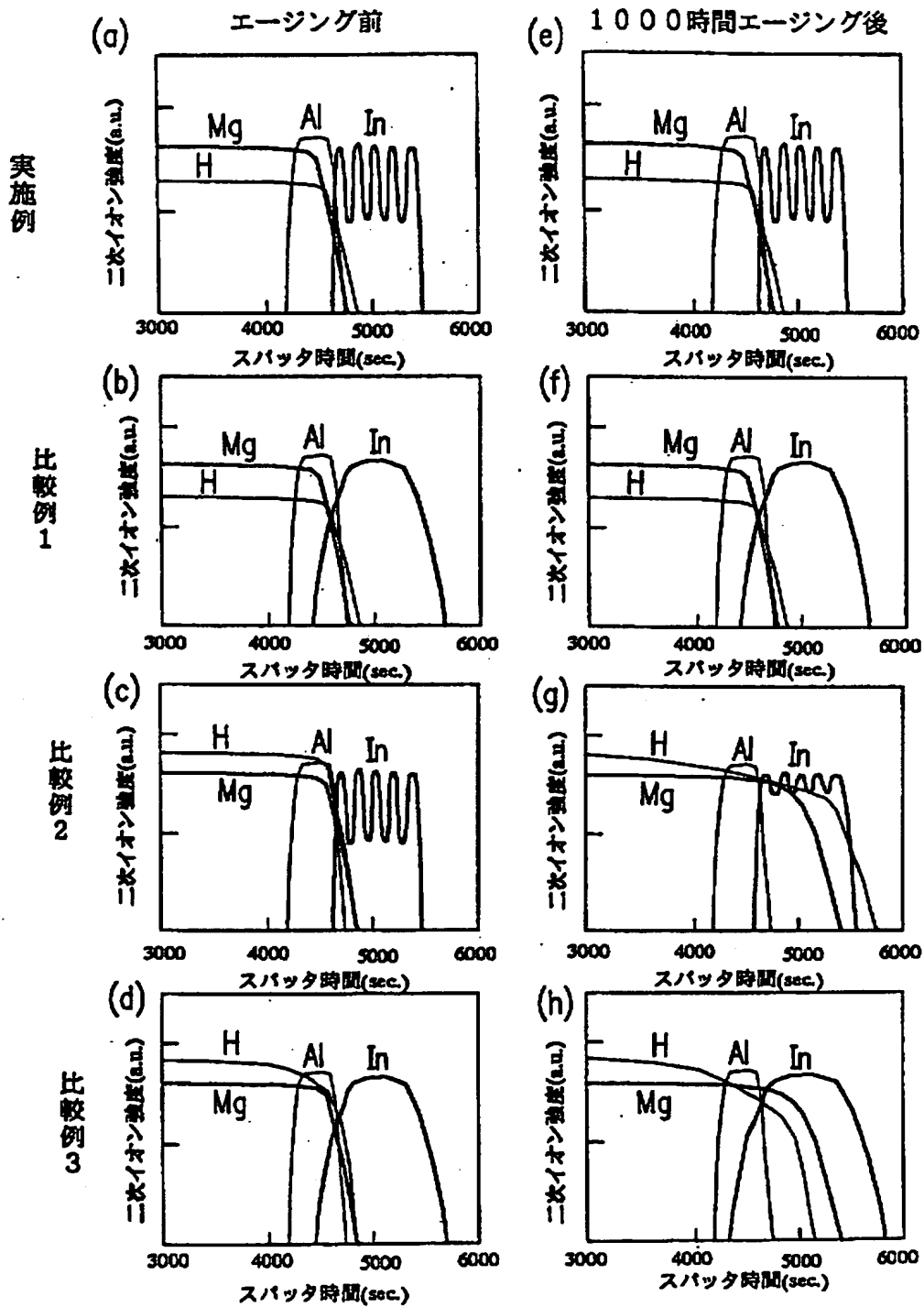
【図 2】



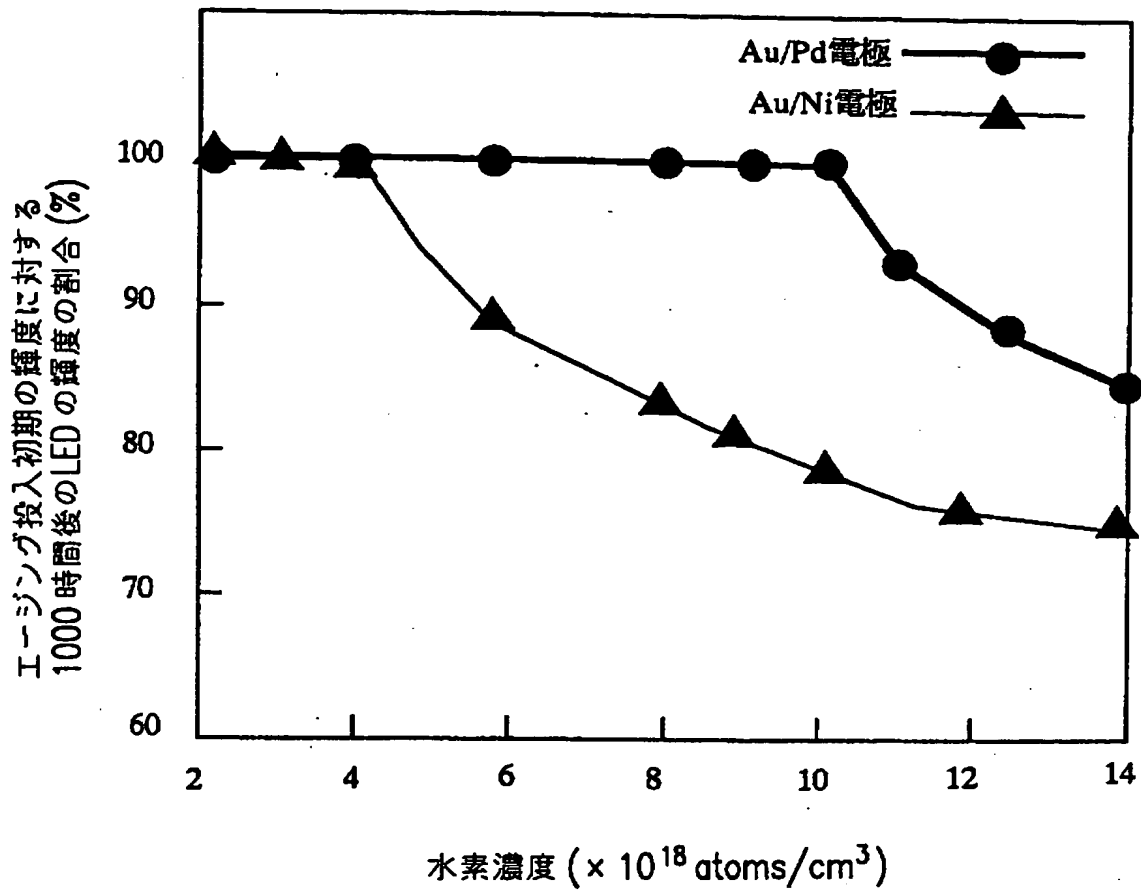
【図 3】



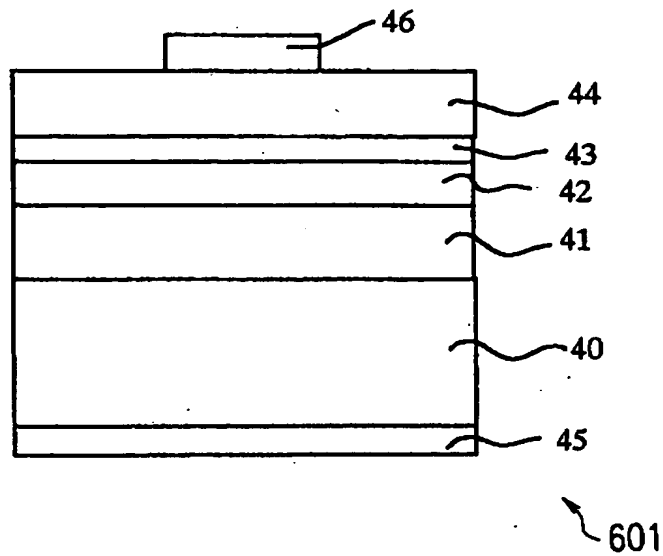
【図 4】



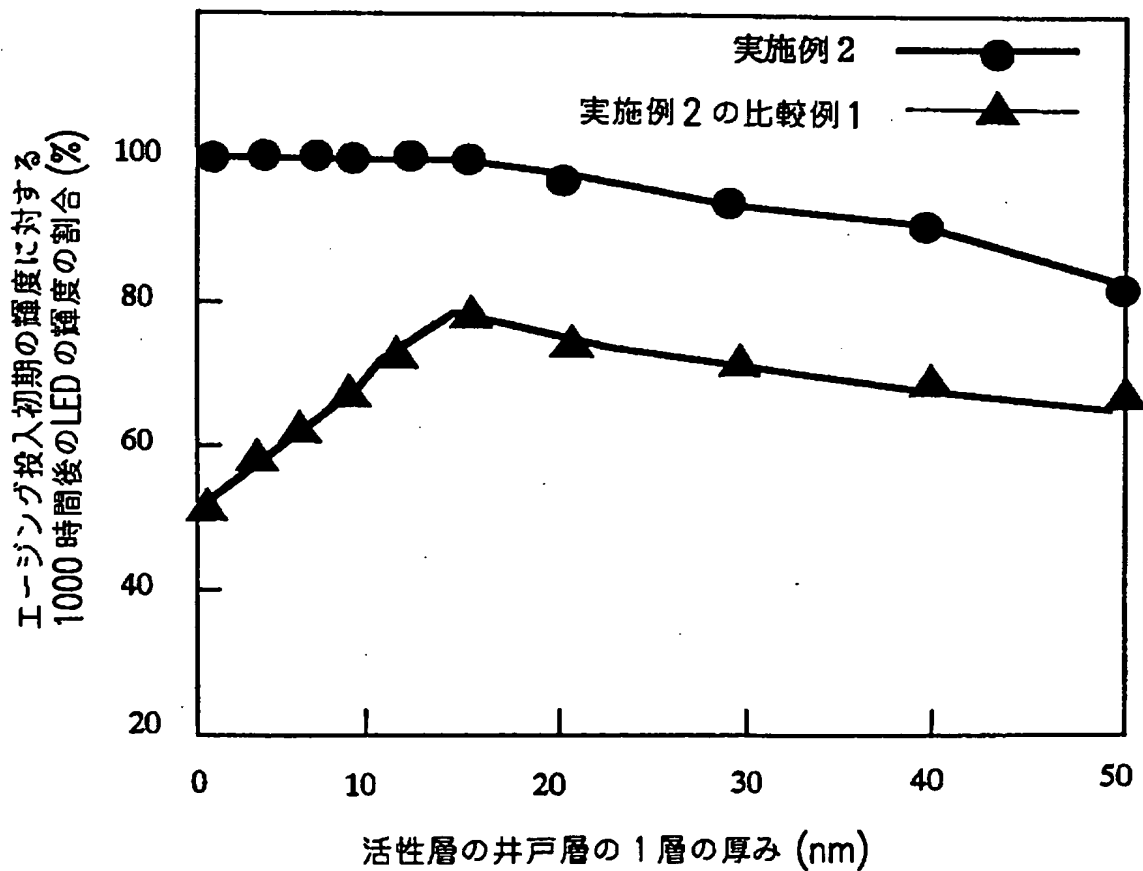
【図 5】



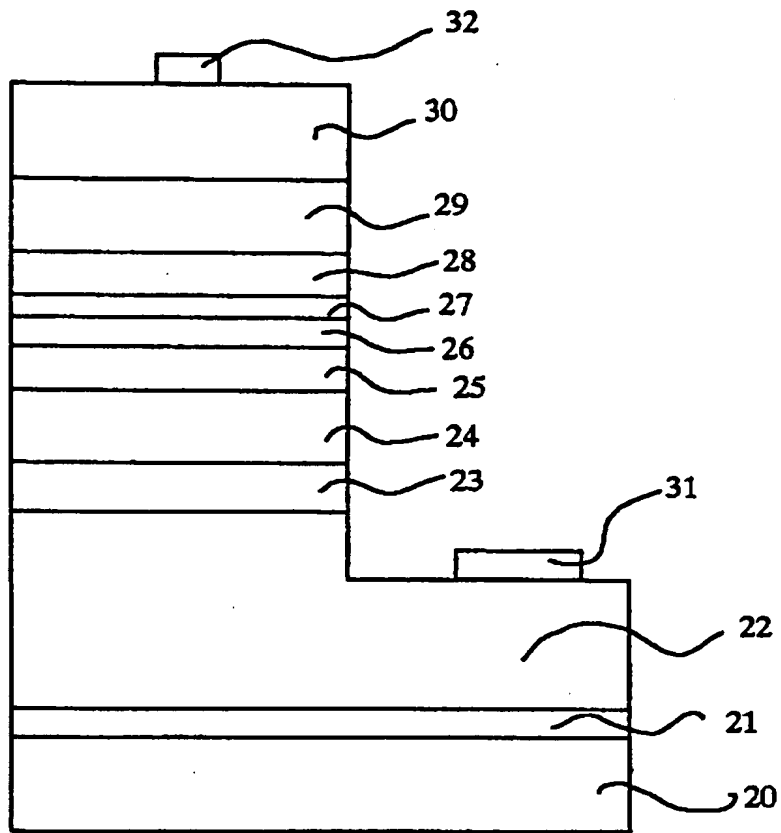
【図 6】



【図 7】

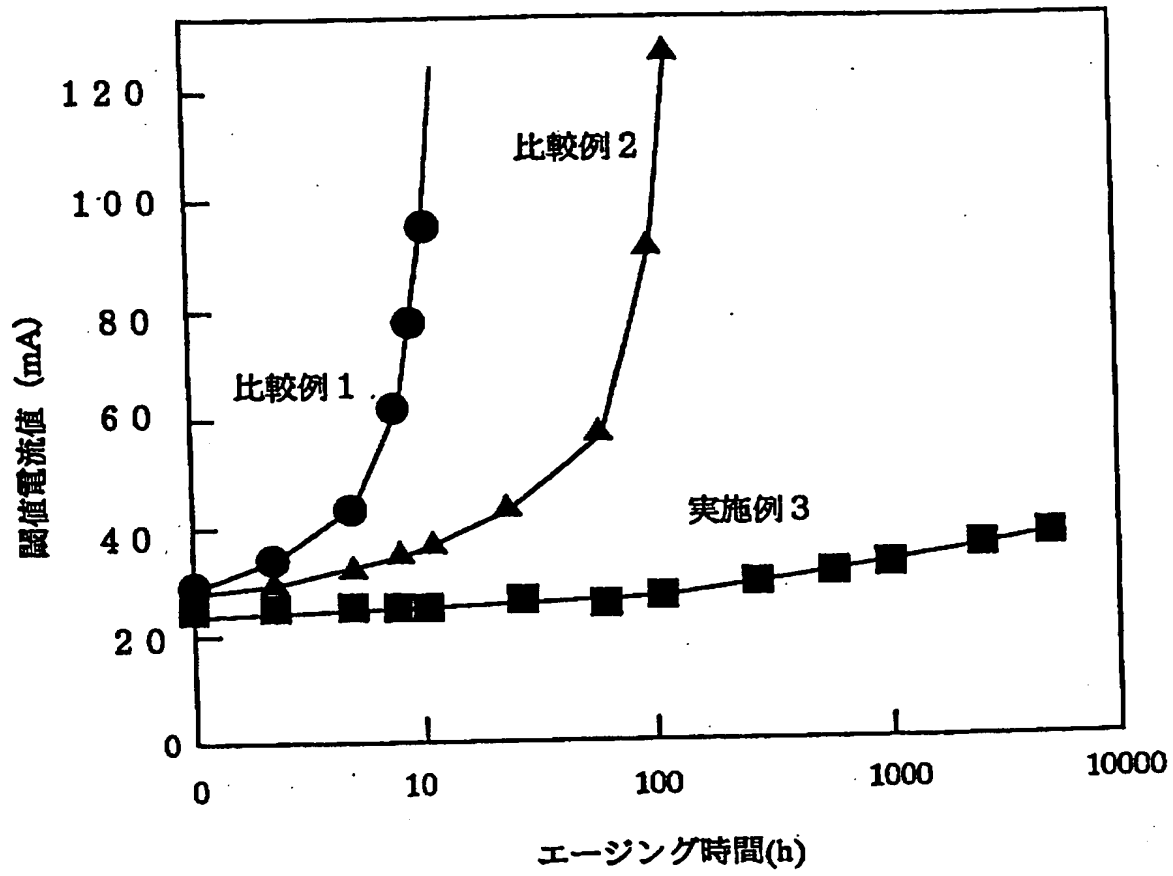


【図 8】

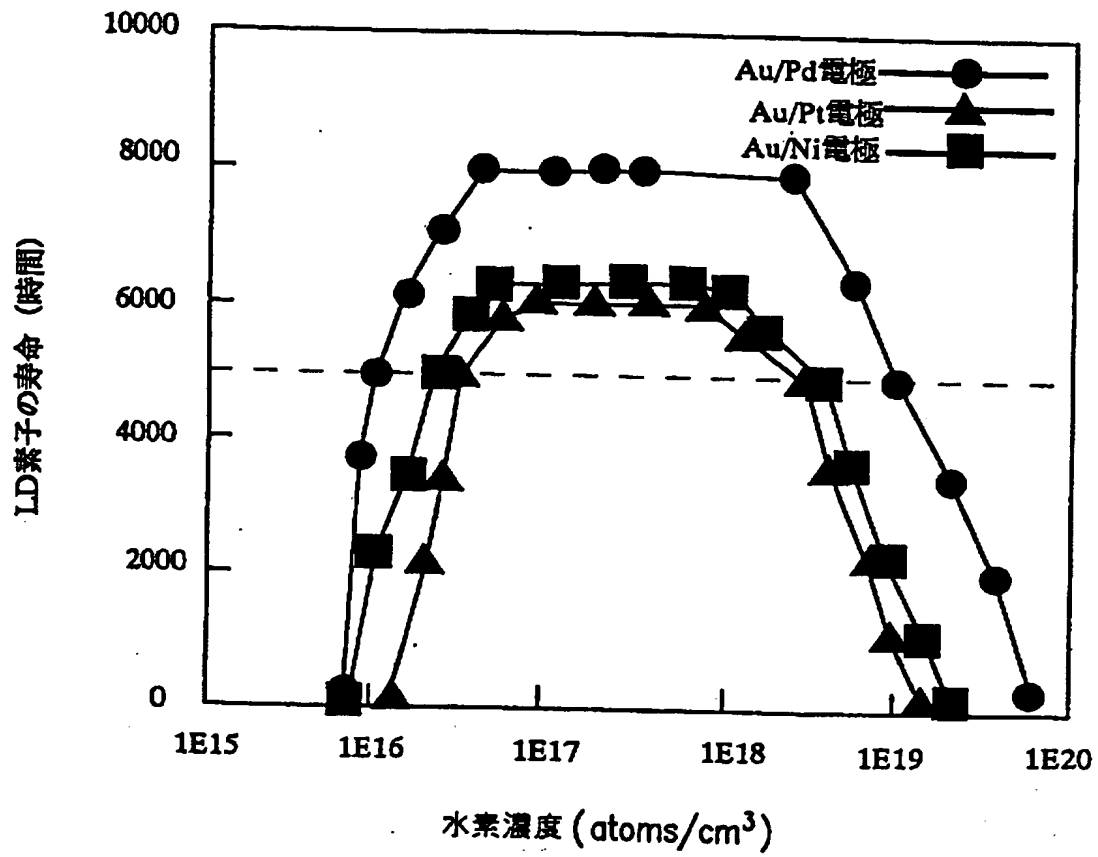


801

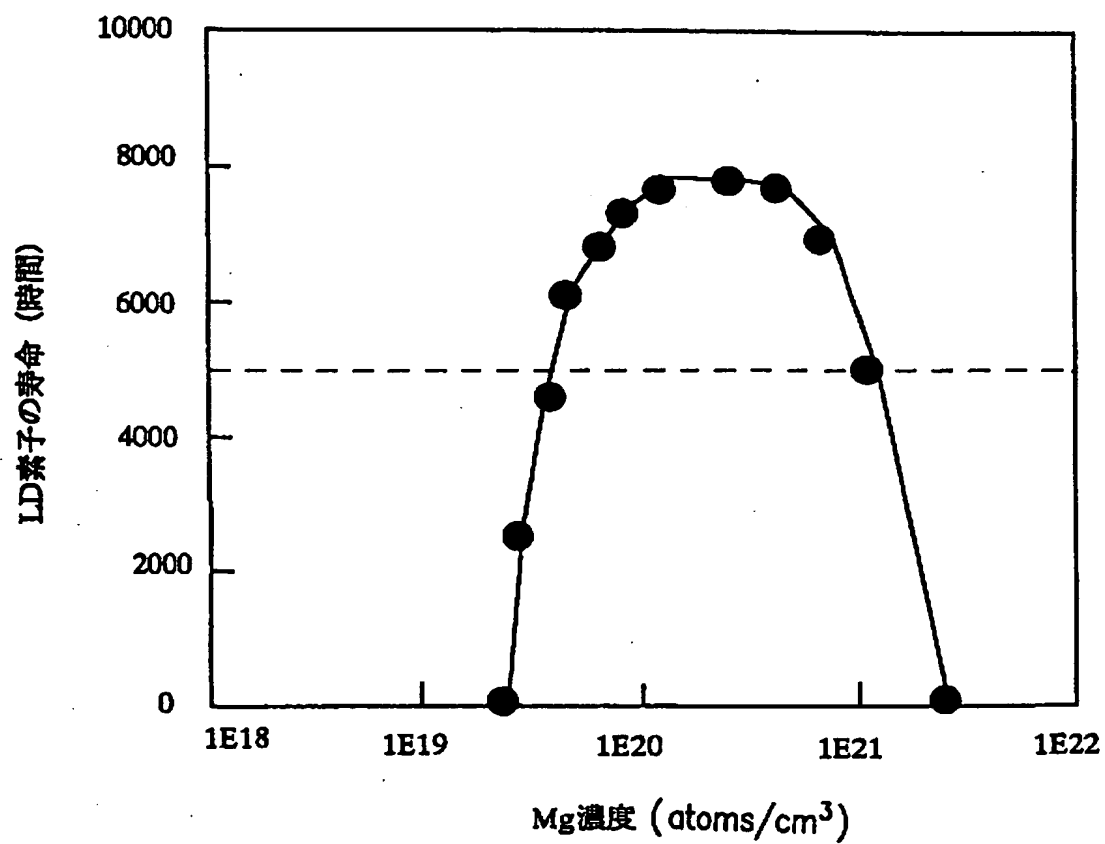
【図9】



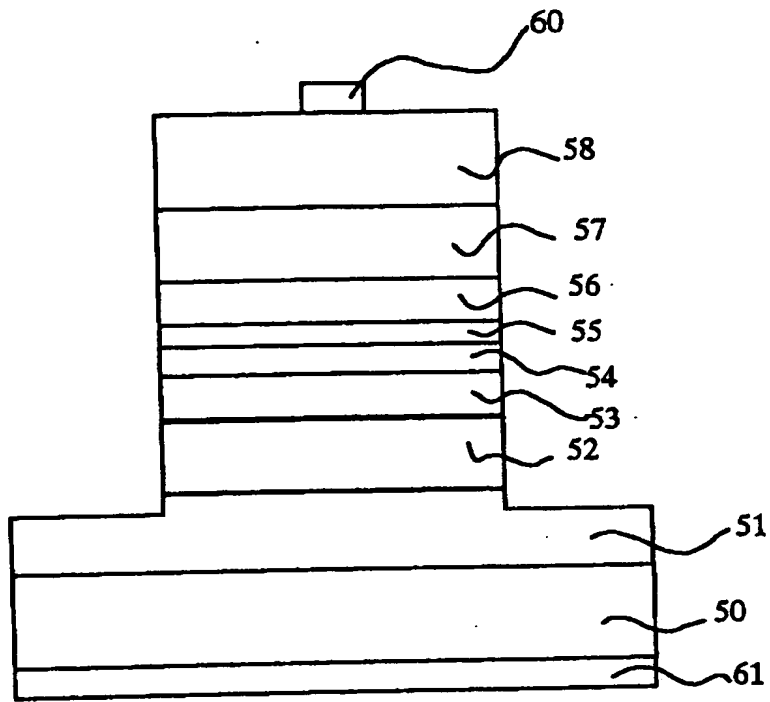
【図 1 0】



【図 1 1】



【図 1 2】



1201

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 長寿命の半導体発光素子を提供すること

【解決手段】 半導体発光素子 1 は、基板 1 0 と、基板 1 0 の上に積層され、窒化物半導体材料から形成された n 型層 1 2 と、それぞれが $\text{In}_x\text{Ga}_{(1-x-y)}\text{Al}_y\text{N}$ ($0 \leq x$, $0 \leq y$, $x + y < 1$) から形成された複数の井戸層と、それぞれが $\text{In}_s\text{Ga}_{(1-s-t)}\text{Al}_t\text{N}$ ($0 \leq s$, $0 \leq t$, $s + t < 1$) から形成された複数の障壁層とを有し、n 型層 1 2 の上に積層された多層量子井戸構造活性層 1 3 と、多層量子井戸構造活性層 1 3 の上に積層され、窒化物半導体材料から形成された p 型層 1 5 とを備えている。p 型層 1 5 に含まれる前記水素元素の濃度は、 $1 \times 10^{16} \text{ atoms/cm}^3$ 以上 $1 \times 10^{19} \text{ atoms/cm}^3$ 以下である。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005049]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

氏 名 シャープ株式会社

(Translation)

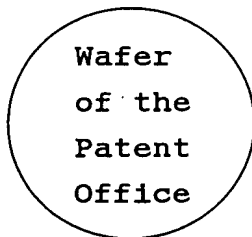
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

Date of Application : February 5, 2001

Application Number : Patent Appln. No. 2001-028914

Applicant(s) : SHARP KABUSHIKI KAISHA



March 2, 2001

Kozo OIKAWA
Commissioner,
Patent Office

Seal of
Commissioner
of
the Patent
Office

Appln. Cert. No.

Appln. Cert. Pat. 2001-3015635